

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.



日本国特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年11月 6日

出願番号

Application Number:

特願2001-340257

出願人

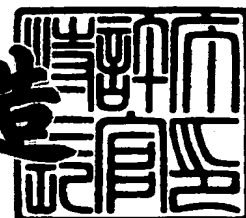
Applicant(s):

日本電池株式会社

2001年12月21日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3110887

【書類名】 特許願

【整理番号】 P110565NHA

【提出日】 平成13年11月 6日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 10/40

【発明者】

【住所又は居所】 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

【氏名】 手嶋 稔

【発明者】

【住所又は居所】 京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地 日本電池株式会社内

【氏名】 田渕 徹

【特許出願人】

【識別番号】 000004282

【氏名又は名称】 日本電池株式会社

【代理人】

【識別番号】 100096840

【弁理士】

【氏名又は名称】 後呂 和男

【電話番号】 052-533-7181

【選任した代理人】

【識別番号】 100097032

【弁理士】

【氏名又は名称】 ▲高▼木 芳之

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-403176

【出願日】 平成12年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 018898

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9804405

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 非水電解質二次電池

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 正極と、炭素材料を含む負極と、溶質および溶媒とからなる有機電解液と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池において、前記溶媒がエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを含み、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートの合計体積に対し、鎖状カーボネートの含有量が 50～90 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が 5～45 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が 5～45 vol % であり、総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量が 0.1～5.0 wt % であることを特徴とする非水電解質二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は非水電解質二次電池に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

近年、民生用の携帯電話、ポータブル電子機器や携帯情報端末などの急速な小形軽量化・多様化に伴い、その電源である電池に対して、小形で軽量かつ高エネルギー密度で、さらに長期間くり返し充放電が実現できる二次電池の開発が強く要求されている。

【0003】

そのような要求を満たす二次電池として、非水電解質を使用した二次電池が実用化されている。この電池は、従来の水溶液系電解液を使用した電池の数倍のエネルギー密度を有している。

【0004】

その例として、非水電解質二次電池の正極活物質にリチウムコバルト複合酸化物、リチウムニッケル複合酸化物またはリチウムマンガン複合酸化物等のリチウ

ム遷移金属複合酸化物を用い、負極にリチウム金属やリチウムが吸蔵・放出可能なLi-Al合金などのリチウム合金等の活物質、又はリチウムイオンをホスト物質（ここでホスト物質とは、リチウムイオンを吸蔵及び放出できる物質をいう。）である炭素に吸蔵させたリチウムインターカレーション化合物を用い、LiClO<sub>4</sub>、LiPF<sub>6</sub>等のリチウム塩を溶解した非プロトン性の有機溶媒を電解液とする非水電解質二次電池があげられる。

## 【0005】

## 【発明が解決しようとする課題】

しかし、従来から使用されてきた非プロトン性の有機溶媒を電解液溶媒として使用した場合、充放電に伴い、負極表面で有機溶媒の分解がおこり、初回の充放電効率低下による放電容量の減少やサイクル劣化等の問題があった。特に、負極に炭素材料を使用し、有機溶媒にプロピレンカーボネート（PC）を用いると、電池の初回充電時に負極上で分解がおこり、放電容量の減少やサイクル劣化等の大きな問題があった。

## 【0006】

そこで、プロピレンカーボネート（PC）の負極の炭素材料表面での分解を抑制するために、電解液にフェニル基をもつエチレンカーボネートやフェニル基をもつビニレンカーボネートを混合することが、特開平11-354152号で提案されている。しかし、これらの化合物を添加した場合、電解液の電気電導度が低下して、放電特性が劣悪になったり、あるいは低温特性が低下するという問題があった。

## 【0007】

本発明は、電解液にフェニル基をもつエチレンカーボネートを添加した場合の上記問題点を解決するためになされたもので、電解液溶媒の混合割合の最適値を見い出すことにより、放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、さらに低温放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供するものである。

## 【0008】

## 【課題を解決するための手段】

請求項1の発明は、正極と、炭素材料を含む負極と、溶質および溶媒とからな

る有機電解液と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池において、前記溶媒がエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを含み、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートの合計体積に対し、鎖状カーボネートの含有量が50～90 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が5～45 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が5～45 vol %であり、総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量が0.1～5.0 wt %であることを特徴とする。

## 【0009】

請求項1の発明によれば、充放電に伴う電解液の分解が抑制され、放電容量、サイクル特性および低温放電特性を向上させることができる。

## 【0010】

## 【発明の実施の形態】

以下本発明の一実施形態について詳細に説明する。

本発明は、負極にリチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料を使用した非水電解質二次電池において、電解液溶媒の組成を、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを含み、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートの合計体積に対し、鎖状カーボネートの含有量が50～90 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が5～45 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が5～45 vol %であり、好ましくは、鎖状カーボネートの含有量が60～80 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が15～35 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が5～25 vol %であり、特に好ましくは、鎖状カーボネートの含有量が65～75 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が15～25 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が10～20 vol %である。さらに総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量が0.1～5.0 wt %であり、好ましくは、0.2～5.0 wt %であり、特に好ましくは、0.5～2.5 wt %である。

【0011】

なお、総電解液重量とは、具体的には、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを含んだ総電解液の重量をいう。

【0012】

電解液溶媒を本発明の組成とすることにより、負極に炭素材料を使用した場合、電解液と炭素材料の界面にきわめて安定な保護被膜が形成され、この保護被膜によって電解液の分解が抑制され、しかもこの保護被膜はリチウムイオン伝導性であるため、初回の充放電効率の上昇により放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、さらに低温放電特性も向上した非水電解質二次電池を得ることができる。

【0013】

なお、本発明においては、総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量を0.1～5.0wt%の範囲とするが、フェニルエチレンカーボネートの含有量が0.1wt%未満の場合には、初回の充放電効率の上昇による放電容量の増加がほとんど見られず、また、含有量が5.0wt%を越える場合には、電解液の電導度が低下して、高率放電特性が低下するためである。

【0014】

本発明の非水電解質二次電池は、正極と負極と非水電解液とセパレータとを備えており、非水電解液としては有機溶媒に軽金属の塩を溶解したものを使用する。

【0015】

電解液に使用する有機溶媒は、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを必須成分とする。このうち、鎖状カーボネートとしては、特に限定されず、例えばジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、ジメチルカーボネート等を使用することができる。

【0016】

さらに、他の有機溶媒を適宜混合したり、固体電解質と組み合わせて使用することもできる。他の有機溶媒としては、例えばγ-ブチロラクトン、スルホラン



、ジメチルスルホキシド、アセトニトリル、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、1, 2-ジメトキシエタン、1, 2-ジエトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、ジオキソラン、メチルアセテート等を使用することができる。また、固体電解質としては、無機固体電解質やポリマー固体電解質を使用することができる。

## 【0017】

また、有機溶媒に溶解する軽金属の塩としては特に限定されないが、リチウム塩を使用することが好ましい。リチウム塩としては、例えば $\text{LiPF}_6$ 、 $\text{LiClO}_4$ 、 $\text{LiBF}_4$ 、 $\text{LiAsF}_6$ 、 $\text{LiCF}_3\text{CO}_2$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiCF}_3(\text{C}_3\text{F}_5)_3$ 、 $\text{LiCF}_3\text{SO}_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{SO}_3\text{CF}_3\text{CF}_3)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{COCF}_3)$  および  $\text{LiN}(\text{COCF}_3\text{CF}_3)_3$  などの塩もしくはこれらの混合物が挙げられる。これらのリチウム塩濃度は、特に限定されないが、1.0～2.0Mとするのが好ましい。

## 【0018】

さらに、本発明に係る非水電解質二次電池のセパレータとしては、特に限定されず、例えば織布、不織布、合成樹脂微多孔膜等を用いることができ、特に、合成樹脂微多孔膜が好適に用いることができる。中でもポリエチレンおよびポリプロピレン製微多孔膜、またはこれらを複合した微多孔膜等のポリオレフィン系微多孔膜が、厚さ、膜強度、膜抵抗等の面で好適に用いられる。

## 【0019】

さらに、高分子電解質等の固体電解質を用いることで、セパレータを兼ねさせることもできる。この場合には、固体電解質がセパレータとして機能する。固体電解質は、特に限定されず公知の固体電解質が使用され、例えば高分子電解質として、膨潤または湿潤により高分子中に電解液を含ませ、さらに孔中にも電解液を保持した有孔性高分子電解質膜を使用することができる。また、ゲル状の高分子固体電解質を用いる場合には、ゲルを構成する電解液と、細孔中等に含有されている電解液とは異なってもよい。また、合成樹脂微多孔膜と高分子固体電解質等を組み合わせて使用してもよい。

## 【0020】

本発明の非水電解質二次電池において、正極活物質としては、特に限定されず、例えば二酸化マンガン、五酸化バナジウムのような遷移金属化合物や、硫化鉄、硫化チタンのような遷移金属カルコゲン化合物、さらにはこれらの遷移金属とリチウムの複合酸化物  $\text{Li}_x\text{MO}_2$  (ただし、Mは、Co、NiまたはMnを表し、 $0.5 \leq x \leq 1$  であるで表される複合酸化物)、あるいはリチウムとニッケルの複合酸化物、すなわち  $\text{LiNi}_p\text{M}_1q\text{M}_2r\text{O}_2$  で表される正極活物質 (ただし、M1、M2はAl、Mn、Fe、Ni、Co、Cr、Ti、Znから選ばれる少なくとも一種の元素、または、P、Bなどの非金属元素でも良い。さらに  $p+q+r=1$  である) などを用いることができる。特に、高電圧、高エネルギー密度が得られ、サイクル特性にも優れることから、リチウム・コバルトの複合酸化物や、リチウム・コバルト・ニッケル複合酸化物が好ましい。

## 【0021】

さらに、負極としては、特に限定されず、例えばリチウム、ナトリウムなどのアルカリ金属や、充放電反応に伴いリチウム等のアルカリ金属をドーブ、脱ドーブする材料を用いることができる。後者の例としては、ポリアセチレン、ポリピロールなどの導電性ポリマー、あるいはコークス、ポリマー炭、カーボンファイバーなどの炭素材料を用いることができるが、単位体積あたりのエネルギー密度が大きいことから、炭素材料を使用することが望ましい。

## 【0022】

そのなかでも、X線回折で求めた平均面間隔  $d(002)$  が  $0.3354 \sim 0.34 \text{ nm}$  である、リチウムイオンを吸蔵、放出する炭素材料を負極に用いることが望ましく、このことにより、電池の高容量化および高エネルギー密度化が可能になる。炭素材料としては、特に限定されず、例えば、天然黒鉛、熱分解炭素類、コークス類 (石油コークス、ピッチコークス、石炭コークスなど)、カーボンブラック (アセチレンブラックなど)、ガラス状炭素、有機高分子材料焼結体 (有機高分子材料を  $500^\circ\text{C}$  以上の適当な温度で不活性ガス気流中、あるいは真空中で焼成したもの)、炭素繊維などがあげられる。

## 【0023】

また、電池の形状は特に限定されるものではなく、本発明は、角形、楕円形、

コイン形、ボタン形、シート形電池等の様々な形状の非水電解質二次電池に適用可能である。

【0024】

【実施例】

以下に好適な実施例を用いて本発明を説明するが、本発明の要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではないことはいうまでもない。

【0025】

【実施例】

正極活物質にコバルト酸リチウム、負極活物質に炭素材料を使用した、角型の非水電解質二次電池を作製した。図1は角型の非水電解質二次電池の断面構造を示した図である。図1において、1は角型の非水電解質二次電池、2は巻回型電極群、3は正極、4は負極、5はセパレータ、6は電池ケース、7は電池蓋、8は安全弁、9は正極端子、10は正極リード線である。

【0026】

巻回型電極群2は電池ケース6に収納してあり、電池ケース6には安全弁8を設け、電池蓋7と電池ケース6はレーザー溶接で密閉されている。正極端子9は正極リード10を介して正極3と接続され、負極4は電池ケース6の内壁と接触により接続されている。

【0027】

正極は、活物質として $\text{LiCoO}_2$  90wt%と、導電剤としてのアセチレンブラック5wt%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン5wt%とを混合して正極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりペーストを製造し、この正極ペーストを厚さ $20\mu\text{m}$ のアルミニウム集電体に均一に塗布して、乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより作製した。

【0028】

負極は、炭素材料90wt%と、結着剤としてのポリフッ化ビニリデン10wt%とを混合して負極合剤とし、N-メチル-2-ピロリドンに分散させることによりペーストを製造し、この負極ペーストを厚さ $15\mu\text{m}$ の銅箔に均一に塗布して $100^\circ\text{C}$ で5時間乾燥させた後、ロールプレスで圧縮成型することにより

作製した。

#### 【0029】

セバレータとしては、厚さ25  $\mu$ m程度の微多孔性ポリエチレンフィルムを用いた。

#### 【0030】

電解液溶媒としては、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネート（PhEC）とを含み、鎖状カーボネートとしてはメチルエチルカーボネート（MEC）、ジエチルカーボネート（DEC）、ジメチルカーボネート（DMC）またはこれらの混合物とし、表1に示すように電解液溶媒の組成を変えた、本発明の実施例1～35の非水電解質二次電池を作製した。なお、フェニルエチレンカーボネート（PhEC）の含有量は総電解液重量に対する比率とし、また、電解質としては、 $\text{LiPF}_6$ を使用し、その濃度は、表1に示すように実施例1～18、実施例21～22、実施例27、及び実施例29～35では1Mとし、実施例19、実施例23、及び実施例25～26では1.2Mとし、実施例20、実施例24、及び実施例28では1.5Mとした。

#### 【0031】

上述の構成要素を用いて、幅30mm、高さ48mm、厚み4.15mmの角形の非水電解質二次電池を作製した。

#### 【0032】

##### 〔比較例〕

電解液溶媒以外は、実施例と同じものを使用し、電解液溶媒としては、表2に示すようにプロピレンカーボネート（PC）を含まず、エチレンカーボネート（EC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネート（PhEC）を含み、電解液溶媒の組成を変えた、比較例1～6の非水電解質二次電池を作製した。また、表2に示すようにエチレンカーボネート（EC）を含まず、プロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートを含み、電解液溶媒の組成を変えた、比較例7～12の非水電解質二次電池を作製した。さらに、表2に示すように電解液溶媒として、エチレンカーボネート（EC）

とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネート（PhEC）を含み、フェニルエチレンカーボネート（PhEC）の総電解液重量に対する含有量を10.0wt%とした比較例13および0wt%とした比較例14の非水電解質二次電池を作製した。なお、比較例1～14においては、電解質としては $\text{LiPF}_6$ を使用し、その濃度はすべて1Mとした。

## 【0033】

実施例1～35、および比較例1～14の非水電解質二次電池を、25℃において600mAの電流で4.2Vまで定電流定電圧充電を3時間おこなって満充電状態とし、続いて600mAの電流で2.75Vまで放電させた。これを1サイクルとし、合計300サイクルおこない、1サイクル目の放電容量、およびサイクルにともなう放電容量の推移を調査した。

## 【0034】

また、これらの非水電解質二次電池を、25℃において600mAの電流で4.2Vまで定電流定電圧充電を3時間おこなって満充電状態とし、その後、-10℃の温度環境に5時間放置後、600mAの電流で2.75Vまで放電させ、低温放電容量を調査した。

## 【0035】

実施例1～35の非水電解質二次電池の電解液の組成を表1に、また、測定結果を表3にまとめた。さらに、比較例1～14の非水電解質二次電池の電解液の組成を表2に、また、測定結果を表4にまとめた。なお、表3および表4において、初期放電容量とは1サイクル目の放電容量を示し、またサイクル保持率は、1サイクル目の放電容量に対する300サイクル目の放電容量の比（%）を示す。また、表3および表4の値は、いずれも10セルの電池についての平均値を示した。

## 【0036】

【表1】

| 実施例 | EC | PC | MEC | DEC | DMC | LiPF <sub>6</sub><br>の濃度/M | PhEC<br>wt% |
|-----|----|----|-----|-----|-----|----------------------------|-------------|
| 1   | 5  | 5  | 90  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 2   | 5  | 5  | 0   | 90  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 3   | 5  | 5  | 0   | 0   | 90  | 1                          | 2.5         |
| 4   | 5  | 45 | 50  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 5   | 5  | 45 | 0   | 50  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 6   | 5  | 45 | 0   | 0   | 50  | 1                          | 2.5         |
| 7   | 45 | 5  | 50  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 8   | 45 | 5  | 0   | 50  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 9   | 45 | 5  | 0   | 0   | 50  | 1                          | 2.5         |
| 10  | 20 | 20 | 60  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 11  | 20 | 20 | 0   | 60  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 12  | 20 | 20 | 0   | 0   | 60  | 1                          | 2.5         |
| 13  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 2.5         |
| 14  | 20 | 20 | 30  | 30  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 15  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 0.1         |
| 16  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 0.5         |
| 17  | 20 | 10 | 0   | 70  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 18  | 20 | 10 | 0   | 70  | 0   | 1                          | 0.5         |
| 19  | 20 | 10 | 0   | 70  | 0   | 1.2                        | 0.5         |
| 20  | 20 | 10 | 0   | 70  | 0   | 1.5                        | 0.5         |
| 21  | 20 | 10 | 30  | 40  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 22  | 20 | 10 | 30  | 40  | 0   | 1                          | 0.5         |
| 23  | 20 | 10 | 30  | 40  | 0   | 1.2                        | 0.5         |
| 24  | 20 | 10 | 30  | 40  | 0   | 1.5                        | 0.5         |
| 25  | 20 | 10 | 30  | 40  | 0   | 1.2                        | 1.5         |
| 26  | 20 | 10 | 40  | 30  | 0   | 1.2                        | 0.5         |
| 27  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 5.0         |
| 28  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1.5                        | 2.5         |
| 29  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 0.2         |
| 30  | 15 | 5  | 40  | 40  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 31  | 35 | 5  | 0   | 60  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 32  | 15 | 25 | 0   | 60  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 33  | 15 | 20 | 0   | 65  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 34  | 25 | 10 | 0   | 65  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 35  | 15 | 10 | 0   | 75  | 0   | 1                          | 2.5         |

【0037】

【表 2】

| 比較例 | EC | PC | MEC | DEC | DMC | LiPF <sub>6</sub><br>の濃度/M | PhEC<br>wt% |
|-----|----|----|-----|-----|-----|----------------------------|-------------|
| 1   | 10 | 0  | 90  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 2   | 10 | 0  | 0   | 90  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 3   | 10 | 0  | 0   | 0   | 90  | 1                          | 2.5         |
| 4   | 50 | 0  | 50  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 5   | 50 | 0  | 0   | 50  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 6   | 50 | 0  | 0   | 0   | 50  | 1                          | 2.5         |
| 7   | 0  | 10 | 90  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 8   | 0  | 10 | 0   | 90  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 9   | 0  | 10 | 0   | 0   | 90  | 1                          | 2.5         |
| 10  | 0  | 50 | 50  | 0   | 0   | 1                          | 2.5         |
| 11  | 0  | 50 | 0   | 50  | 0   | 1                          | 2.5         |
| 12  | 0  | 50 | 0   | 0   | 50  | 1                          | 2.5         |
| 13  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 10.0        |
| 14  | 20 | 20 | 20  | 20  | 20  | 1                          | 0           |

【0038】

【表 3】

| 実施例 | 初期放電容量<br>/mAh | -10℃放電容量<br>/mAh | サイクル保持率<br>/% |
|-----|----------------|------------------|---------------|
| 1   | 602            | 510              | 87.2          |
| 2   | 602            | 462              | 87.6          |
| 3   | 604            | 532              | 87.7          |
| 4   | 581            | 461              | 85.4          |
| 5   | 582            | 421              | 85.6          |
| 6   | 583            | 480              | 85.9          |
| 7   | 601            | 471              | 87.4          |
| 8   | 603            | 423              | 87.0          |
| 9   | 600            | 491              | 87.1          |
| 10  | 600            | 480              | 88.4          |
| 11  | 603            | 440              | 88.6          |
| 12  | 600            | 490              | 88.5          |
| 13  | 600            | 481              | 88.2          |
| 14  | 600            | 475              | 88.4          |
| 15  | 595            | 485              | 81.2          |
| 16  | 598            | 483              | 83.9          |
| 17  | 605            | 431              | 89.4          |
| 18  | 603            | 435              | 90.0          |
| 19  | 600            | 440              | 91.2          |
| 20  | 602            | 442              | 92.0          |
| 21  | 601            | 465              | 88.5          |
| 22  | 601            | 467              | 88.4          |
| 23  | 600            | 468              | 89.0          |
| 24  | 601            | 470              | 88.8          |
| 25  | 602            | 466              | 89.2          |
| 26  | 602            | 481              | 88.3          |
| 27  | 602            | 472              | 85.4          |
| 28  | 600            | 490              | 89.0          |
| 29  | 597            | 484              | 84.0          |
| 30  | 590            | 472              | 83.2          |
| 31  | 598            | 435              | 90.2          |
| 32  | 601            | 437              | 85.5          |
| 33  | 603            | 433              | 87.2          |
| 34  | 600            | 425              | 88.0          |
| 35  | 595            | 430              | 88.2          |

【0039】



【表 4】

| 比較例 | 初期放電容量<br>/mAh | -10℃放電容量<br>/mAh | サイクル保持率<br>/% |
|-----|----------------|------------------|---------------|
| 1   | 536            | 448              | 83.4          |
| 2   | 537            | 397              | 83.2          |
| 3   | 537            | 470              | 83.6          |
| 4   | 604            | 345              | 65.2          |
| 5   | 605            | 341              | 64.9          |
| 6   | 600            | 360              | 65.4          |
| 7   | 525            | 460              | 78.5          |
| 8   | 527            | 420              | 78.4          |
| 9   | 528            | 493              | 78.6          |
| 10  | 445            | 292              | 60.4          |
| 11  | 440            | 241              | 59.6          |
| 12  | 445            | 262              | 59.8          |
| 13  | 589            | 262              | 46.0          |
| 14  | 587            | 456              | 69.7          |

## 【0040】

幅30mm、高さ48mm、厚み4.15mmの角形の非水電解質二次電池においては、初期放電容量が580mAh以上、-10℃での放電容量が420mAh以上（低温放電特性）およびサイクル保持率が80%以上（寿命特性）であれば、優れた特性であると判断される。

## 【0041】

表1～表4の結果から、電解液溶媒の組成を本発明の範囲とした実施例1～35の非水電解質二次電池においては、初期放電容量、低温放電特性および寿命特性が良好となることがわかった。

## 【0042】

すなわち、実施例1～35の非水電解質二次電池においては、電解液溶媒としては、表1に示したように、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとの4種を必ず含むものを使用し、その中でもエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートの合計体積に対し、鎖状カーボネートの含有量が50～90vol%、エチレンカーボネート（EC）の含有量が5～45vol%、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が5～45vol%

%であり、さらに、総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量を0.1~5.0wt%の範囲とすることにより、表3に示したように、初期放電容量は580mAh以上、-10℃の放電容量は420mAh以上となり、さらに、サイクル保持率は80%以上となり、初期放電容量、低温放電特性および寿命特性すべてについて優れた特性を示した。

## 【0043】

一方、電解液溶媒の組成が本発明の範囲からはずれた比較例1~14の非水電解質二次電池においては、初期放電容量、低温放電特性および寿命特性の少なくともひとつが劣っていることがわかった。

## 【0044】

プロピレンカーボネート(PC)を含まない比較例1~6の非水電解質二次電池においては、エチレンカーボネート(EC)を10vol%含む比較例1~3では、初期放電容量が540mAh以下となり、エチレンカーボネート(EC)を50vol%含む比較例4~6では、-10℃の放電容量は360mAh以下、またサイクル保持率は66%以下となった。

## 【0045】

エチレンカーボネート(EC)を含まない比較例7~12の非水電解質二次電池においては、プロピレンカーボネート(PC)を10vol%含む比較例7~9では、初期放電容量が530mAh以下、またサイクル保持率は79%以下となり、プロピレンカーボネート(PC)を50vol%含む比較例10~12では、初期放電容量が450mAh以下、-10℃の放電容量は300mAh以下、またサイクル保持率は61%以下となった。

## 【0046】

さらに、フェニルエチレンカーボネート(PhEC)を総電解液重量に対し10.0wt%含んだ比較例13の非水電解質二次電池においては、初期放電容量は589mAhと優れていたが、-10℃の放電容量は262mAh、またサイクル保持率は46.0%と劣り、また、フェニルエチレンカーボネート(PhEC)を含まない比較例14の非水電解質二次電池においては、初期放電容量は587mAh、-10℃の放電容量は459mAhと優れていたが、サイクル保持

率は69.7%と劣り、初期放電容量と0℃の放電容量とサイクル保持率のすべてを満足する結果は得られなかった。

【0047】

【発明の効果】

負極に炭素材料を使用した非水電解質二次電池において、本発明の電解液溶媒の組成とすることにより、電解液と炭素材料の界面に、きわめて安定で、リチウムイオン伝導性の保護被膜が形成され、この保護被膜によって電解液の分解が抑制されるため、初期放電容量、低温放電特性および寿命特性に優れた非水電解液二次電池を得ることができる。よって、本発明の工業的価値はきわめて高い。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施形態の非水電解質二次電池の断面図

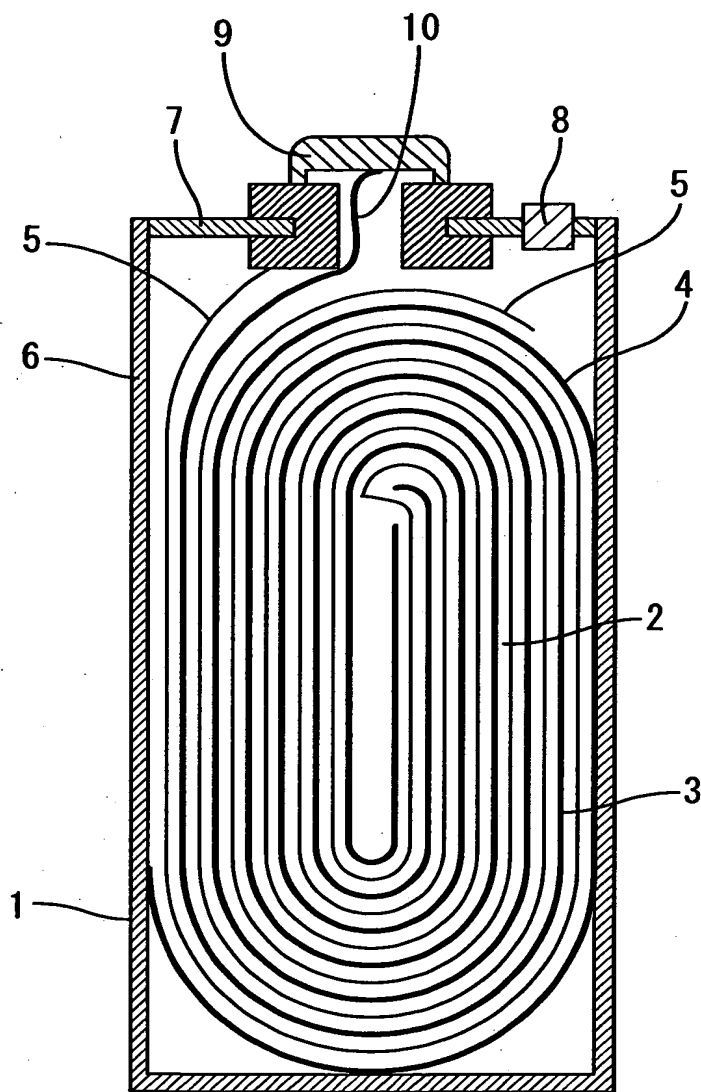
【符号の説明】

- 1…非水電解質二次電池
- 2…巻回型電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…正極端子
- 10…正極リード

【書類名】

図面

【図 1】



- 1…非水電解質二次電池
- 2…巻回型電極群
- 3…正極
- 4…負極
- 5…セパレータ
- 6…電池ケース
- 7…電池蓋
- 8…安全弁
- 9…正極端子
- 10…正極リード

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 放電容量が大きく、サイクル特性に優れ、さらに低温放電特性に優れた非水電解質二次電池を提供する。

【解決手段】 正極と、炭素材料を含む負極と、溶質および溶媒とからなる有機電解液と、セパレータとを備えた非水電解質二次電池において、前記溶媒がエチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートとフェニルエチレンカーボネートとを含み、エチレンカーボネート（EC）とプロピレンカーボネート（PC）と鎖状カーボネートの合計体積に対し、鎖状カーボネートの含有量が50～90 vol %、エチレンカーボネート（EC）の含有量が5～45 vol %、及びプロピレンカーボネート（PC）の含有量が5～45 vol %であり、総電解液重量に対するフェニルエチレンカーボネートの含有量が0.1～5.0 wt %とする。

【選択図】 図1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000004282]

1. 変更年月日 1990年 8月 9日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町1番地  
氏 名 日本電池株式会社